

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-25171

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月3日

C 09 B 67/22
G 02 B 5/20
5/22

1 0 1

7433-4H
7529-2H
7529-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 青色系染料組成物

⑰ 特 願 昭60-165461

⑱ 出 願 昭60(1985)7月25日

⑲ 発 明 者 松 本 建 二 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

1. 発明の名称

青色系染料組成物

2. 特許請求の範囲

1. トリフェニルメタン系ブルー染料1重量部とフタロシアニン系ブルー染料0.2~5重量部とからなる青色系染料組成物。

2. トリフェニルメタン系ブルー染料1重量部に対してフタロシアニン系ブルー染料が0.5~3重量部含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の青色系染料組成物。

3. トリフェニルメタン系ブルー染料が、CIアシッドブルー83、CIアシッドブルー90、CIアシッドブルー93、CIアシッドブルー100、CIアシッドブルー103、CIアシッドブルー104のいずれかに属するトリフェニルメタン系ブルー染料であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の青色系染料組成物。

4. フタロシアニン系ブルー染料が、CIダイ

レクトブルー86、CIダイレクトブルー90、CIダイレクトブルー98、CIリアクティブブルー7、CIリアクティブブルー9、CIリアクティブブルー13、CIリアクティブブルー14、CIリアクティブブルー40、CIリアクティブブルー38、およびCIリアクティブブルー41のいずれかに属するフタロシアニン系ブルー染料であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の青色系染料組成物。

5. マイクロカラーフィルター青色染色用であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の青色系染料組成物。

3. 発明の詳細な説明

[発明の分野]

本発明は、青色系染料組成物に関するものである。さらに詳しくは本発明は、カラー撮像装置のマイクロカラーフィルターの製造において、ゼラチンレリーフなどの樹脂レリーフを染色して青色樹脂層とするのに特に適した青色系染料組成物に

関する。

〔発明の背景〕

V T R 用カメラなどにおいて、カラー画像に対応するカラー信号を取り出すために撮像装置の受光部に設けられるマイクロカラーフィルターは、ゼラチン、カゼイン、あるいは水溶性合成高分子化合物などから調製した樹脂レリーフ（パターンとして形成された硬化樹脂膜）に染料を着色して得た着色樹脂膜を数層重ね合わせて調製する。すなわち、加色法を利用する場合には青色、緑色、そして赤色の染料が用いられ、減色法によるときは、シアン、イエロー、マゼンタの三色が用いられる。

これまで樹脂レリーフを青色に染色してマイクロカラーフィルター用の青色着色樹脂膜を得る場合、青色染料としての分光特性が優れたトリフェニルメタン系ブルー染料が一般的に用いられてきている。しかしながら、本発明者の検討によるとトリフェニルメタン系ブルー染料は所望の樹脂レリーフ以外にも染着しやすく、このため他の色、たとえば、緑色、赤色などの着色樹脂膜の分光特

性は、その上に重ね合わされた緑色着色樹脂膜、赤色着色樹脂膜などの分光特性を明らかに低下させる。このため、得られるマイクロカラーフィルターの分解能が低下するとの問題が発生する。

一方、着色樹脂膜の染色に用いられている他の色の染料は残膜に染着する傾向が低いことから、青色染着残膜のマイクロカラーフィルター分解能への影響を低くするために通常は、まず青色着色樹脂膜を形成し、次にその上層として緑色着色樹脂膜、赤色着色樹脂膜などを形成するとの順序をとることを余儀なくされていた。ただし、このような対策によっても青色染着残膜によるマイクロカラーフィルター分解能への悪影響は十分に回避できなかった。

残膜の生成を防止するために、光硬化性樹脂膜（塗布膜）の暗反応を抑制させる方法、硬化のための露光を少なくさせる方法、現像条件の調整、あるいは染色処理後のリンス処理条件の調整などを利用することも考えられるが、これらの方法で残膜の生成を確実に防止することは非常に困難で

性を低下させるとの欠点があることが判明した。

樹脂レリーフは、光硬化性樹脂膜の形成、透光部を有するフォトマスクを介しての露光、そして現像からなる一連の方法により製造される。この場合、理想的には露光部（レリーフパターン部）のみに硬化樹脂膜が残って、その他の領域には一切硬化樹脂膜が残存しないことが望ましいが、実際には露光部以外にも僅かに硬化膜（いわゆる残膜）が生成することが多い。添付の第1図は、生成したレリーフパターン（1a, 1b, 1c）と残膜（2a, 2b, 2c）を模式的に示す図である。

本発明者の研究によると上記のようにして得られた硬化樹脂膜をトリフェニルメタン系ブルー染料を用いて青色に染色すると、染色目的のレリーフパターン（1a, 1b, 1c）のみならず、残膜（2a, 2b, 2c）をも青色に着色する傾向があることが判明した。この残膜の上部には次いで、たとえば緑色の着色樹脂膜、赤色の着色樹脂膜などが形成されるが、前記の青色に着色した残膜がある。

〔発明の目的〕

本発明は、カラー撮像装置のマイクロカラーフィルターの製造において、ゼラチンレリーフなどの樹脂レリーフを染色して青色着色樹脂膜とするのに特に適した青色系染料組成物を提供することを目的とする。

本発明は、特にゼラチンレリーフなどの樹脂レリーフの染色処理に際して残膜への染着が少ない青色系染料組成物を提供することを目的とする。

〔発明の要旨〕

本発明は、トリフェニルメタン系ブルー染料1重量部とフタロシアニン系ブルー染料0.2～5重量部（好ましくは0.5～3重量部）とからなる青色系染料組成物からなるものである。

〔発明の効果〕

本発明の青色系染料組成物はゼラチンレリーフなどの樹脂レリーフに対しては通常のトリフェニルメタン系ブルー染料と同様に容易に染着し、かつ通常のトリフェニルメタン系ブルー染料と殆ど

変わらない分光特性を示す一方、附随して生成する残膜に染着しにくいとの挙動を示す。従って、得られるマイクロカラーフィルターの分解能は高度に維持される。

また、本発明の青色系染料組成物は残膜に染着しにくいとの利点があるため、従来のマイクロカラーフィルターの製造工程において第一層とすることを余儀なくされていた青色着色樹脂層の形成を他の着色樹脂層の形成の後に行なうことが可能となる。従ってマイクロカラーフィルターの製造工程の自由度が飛躍的に高まるとの利点もある。

[発明の詳細な記述]

本発明によれば、トリフェニルメタン系ブルー染料に対してフタロシアニン系ブルー染料を特定範囲内の量で配合した青色系染料組成物をマイクロカラーフィルター製造用の青色染料として用いることにより、前述のようにトリフェニルメタン系ブルー染料の優れた分光特性を損なうことなく青色着色樹脂膜を調製することができ、かつ他の着色樹脂膜の分光特性の低下をもたらすことがな

C I アシッドブルー 100

スプラノール・シアニン 7 B F [F B y]

C I アシッドブルー 103

スミットモ・ブリリアント・ブルー 5 G
[住友三国]

ブリリアント・インド・ブルー 5 G [F H]

C I アシッドブルー 104

アシラン・ブリリアント・ブルー F F R [F B y]

なお、上記の化合物の例示における末尾の角カッコ内の表示は供給会社名を意味し、それぞれは下記の通りである。

[化薬] : 日本化薬株式会社

[住友] : 住友化学工業株式会社

[住友三国] : 住友三国化学工業株式会社

[I C I] : インペリアル・ケミカル・インダストリー

[F B y] : ファルベン・ファブリケン・バイエル

[S] : サンド

[オリエント] : オリエント化学工業株式会社

い。

本発明において用いるトリフェニルメタン系ブルー染料は、公知のものから任意に選ぶことができる。その例としては次のようなトリフェニルメタン系ブルー染料を挙げることができる。

C I アシッドブルー 83

カヤノール・シアニン 6 B [化薬]

ソーラー・シアニン 6 B・コンク [住友]

スミットモ・ブリリアント・インドシアニン 6 B
h / c [住友三国]

クーマシー・ブリリアント・ブルー R [I C I]

スプラノール・シアニン 6 B [F B y]

キシレン・ブリリアント・シアニン 6 B [S]

C I アシッドブルー 90

クーマシー・ブリリアント・ブルー G [I C I]

スプラノール・シアニン G [F B y]

C I アシッドブルー 93

オリエント・ソリュブル・ブルー O B B [オリエント]

[F H] : ファーベルク・ヘキスト

次に、本発明にて用いるフタロシアニン系ブルー染料も、公知のものから任意に選ぶことができる。その例としては次のようなフタロシアニン系ブルー染料を挙げることができる。

C I ダイレクトブルー 86

アイゼン・プリムラ・ターキーズ・ブルー
G L H [保土谷]

キュープロ・シアニン・ブルー G L [東洋]

ダイボーゲン・ターキーズ・ブルー S [大日本]

ダイレクト・ファスト・シアニン・ブルー G L
[高岡]

カヤラス・ターキーズ・ブルー G L [化薬]

キワ・ターキーズ・ブルー G L [紀和]

ナンカイ・ダイレクト・ファスト・シアニン・
ブルー G L [南海]

フタロシアニン・ブルー G・コンク [宇須]

サンヨー・ターキーズ・ブルー B L R [山陽]

サンヨー・シアニン・ブルー S B R・コンク
B [山陽]

スミライト・シュープラ・ターキーズ・ブルー
G・コンク [佐友]

スミライト・シュープラ・ターキーズ・ブルー
FB・コンク [佐友]

エリアミナ・ライト・ターキーズ G [Acna]

シリウス・シュープラ・ターキーズ・ブルー
GL [FB y]

ソーラー・ターキーズ・ブルー GL L [S]

シリウス・シュープラ・ターキーズ・ブルー
FB L L [FB y]

CIダイレクトブルー90

カヤラス・シュープラ・ブルー FGL・コンク
[化薬]

スミライト・シュープラ・ブルー FGL
[佐友]

ソーラー・ブルー FGL [S]

CIダイレクトブルー98

スミライト・シュープラ・ブルー FBGL
[佐友]

チバクロン・ネイビー・ブルー FR-E [CIBA]

プロシアン・ネイビー・ブルー H-4 R [ICI]

CIリアクティブブルー38

ダイアミラ・ブリリアント・グリーン 6 B
[三菱]

レマジュール・ブリリアント・グリーン 6 B [FH]

CIリアクティブブルー41

チバクロン・ターキーズ・ブルー 2G-E [CIBA]

上記の化合物の例示における末尾の角カッコ内の表示は前記の場合と同様の供給会社名を意味し前記以外の表示は下記の通りである。

[保土谷] : 保土谷化学工業株式会社

[東洋] : 東洋インキ株式会社

[大日本] : 大日本インキ化学工業株式会社

[高岡] : 高岡化学工業株式会社

[紀和] : 紀和化学工業株式会社

[南海] : 南海染料製造株式会社

[宇須] : 宇須化学工業株式会社

[山陽] : 山陽化学工業株式会社

[Acna] : アジンデ・カラー・ナショナル

シリウス・シュープラ・ブルー FBGL
[FB y]

ソロフェニル・ブルー AGL [G y]

CIリアクティブブルー7

プロシアン・ターキーズ H-G [化薬]

チバクロン・ターキーズ・ブルー G-E [CIBA]

プロシアン・ターキーズ H-G [ICI]

CIリアクティブブルー9

ミカシアン・ネイビー・ブルー 3RS [化薬]

ミカシアン・ネイビー・ブルー 3RS [三菱]

CIリアクティブブルー13

プロシアン・ブルー H-5 R [化薬]

チバクロン・ブルー 2R-A [CIBA]

プロシアン・ブルー H-5 R [ICI]

CIリアクティブブルー14

チバクロン・ブリリアント・ブルー

FC4G-P [CIBA]

CIリアクティブブルー40

プロシアン・ネイビー・ブルー H-4 R
[化薬]

[G y] : ガイギー

[三菱] : 三菱化成工業株式会社

[CIBA] : チバ・リミテッド

本発明の青色系染料組成物においては、トリフェニルメタン系ブルー染料1重量部に対してフタロシアン系ブルー染料0.2~5重量部(好ましくは0.5~3重量部)を配合する。

フタロシアン系ブルー染料の配合量が少なすぎると、本発明の主目的である残膜の染着防止との効果の達成が不十分となり、一方フタロシアン系ブルー染料の配合量が多すぎると組成物中のトリフェニルメタン系ブルー染料配合量が相対的に少なくなるため、トリフェニルメタン系ブルー染料の好ましい分光特性が現われにくくなる。

なお、本発明の青色系染料組成物は、本発明の目的に反しない限り、トリフェニルメタン系ブルー染料とフタロシアン系ブルー染料以外の染料も含むことができる。また、トリフェニルメタン系ブルー染料およびフタロシアン系ブルー染料についても、それぞれ二種類以上併用してもよい。

ことは勿論である。

本発明の青色系染料組成物をマイクロカラーフィルター製造用の青色染料として用いるに際しては、通常のトリフェニルメタン系ブルー染料を用いる染色操作と同様な操作、条件を利用することができる。

次に本発明の実施例および比較例を示す。

[実施例 1]

透明ガラス基板の上に、厚さ0.7μmの重クロム酸ゼラチン光硬化樹脂膜を設け、この上にモザイク模様からなるマスク（露光パターン）を置いて密着露光を行なった。次いで、露光処理した樹脂層を温湯で洗浄して、未硬化樹脂部分を溶出除去（現像）して、モザイク状の凸部からなる硬化樹脂層を残した。

上記の硬化樹脂層を下記処方の青色染色液を用いて青色に染色した

青色染色液処方

トリフェニルメタン系ブルー染料
(C I アシッドブルー 83) 0.012 重量%

明ガラス基板を得た。

青色染色液処方

トリフェニルメタン系ブルー染料
(C I アシッドブルー 83) 0.02 重量%
水 (pH 3.3) 残部

上記の方法によって得た透明ガラス基板の非染色部の分光透過率をマイクロ分光測定装置を用いて実施例 1 と同様に測定した。

その測定結果を、第 2 図にスペクトル B として示す。この図から明らかなように、可視波長領域の内、510～670nm の領域で最大約 15% の透過率の低下が見られた。これは非染色部の残膜染色に起因するものである。

[実施例 2]

実施例 1 において得られた青色着色樹脂膜が表面に形成された透明ガラス基板を、40℃の酢酸酸性タンニン酸水溶液（タンニン酸 0.3 重量%と酢酸 1 重量%を含有する水溶液）に 2 分間浸漬したのち 20 秒間水洗し、次いで 40℃の酒石酸アンチモニルカリウム水溶液（酒石酸アンチモニ

フタロシアン系ブルー染料

(C I リアクティブブルー 14) 0.025 重量%
水 (pH 3.3) 残部

染色処理を行なった樹脂膜を pH 3.3 のリンス液で充分洗浄したのち、これを乾燥して青色着色樹脂膜を得た。

上記の方法によって表面に青色着色樹脂膜が形成された透明ガラス基板の非染色部（青色着色された凸状樹脂膜が存在していない部分）の分光透過率をマイクロ分光測定装置（MMS P、オリンパス光学調製）を用いて測定した。

その測定結果を、第 2 図にスペクトル A として示す。この図から明らかなように、可視波長領域（400～700nm）における非染色部の透過率はほぼ 100% であった。

[比較例 1]

硬化樹脂層の青色染色処理を下記処方のトリフェニルメタン系ブルー染料のみからなる青色染色液を用いて行なった以外は実施例 1 と同様な処理を行ない、青色着色樹脂膜が表面に形成された透

ルカリウム 1.0 重量%と酢酸 0.25 重量%を含有する水溶液）に 2 分間浸漬することにより青色着色樹脂膜に防染処理を施した。

次に上記の防染処理済青色着色樹脂膜の上層に常法により位置合わせして、緑色着色樹脂膜を形成した。緑色着色樹脂膜の形成は、下記処方の緑色染色液を用いた以外は青色着色樹脂膜の製造方法と同様な方法により行なった。

緑色染色液処方

C I アシッドグリーン 16 0.7 重量%
C I ダイレクトイエロー 1 0.088 重量%
水 (pH 4.4) 残部

上記の方法によって得た透明ガラス基板の緑色着色樹脂膜領域の分光透過率をマイクロ分光測定装置を用いて実施例 1 と同様に測定した。その測定結果を、第 3 図にスペクトル C として示す。

[比較例 2]

比較例 1 において得られた青色着色樹脂膜が表面に形成された透明ガラス基板を用いた以外は実施例 2 と同様な防染処理および緑色着色樹脂膜形

成処理を行ない、青色と緑色着色樹脂膜が形成された透明ガラス基板を得た。

上記の方法によって得た透明ガラス基板の緑色着色樹脂膜領域の分光透過率をマイクロ分光測定装置を用いて実施例1と同様に測定した。その測定結果を、第3図にスペクトルDとして示す。

この図から明らかなように、緑色波長領域における分光透過率は、比較例2(スペクトルD)において実施例2(スペクトルC)よりも低下している。すなわち、比較例1で現われた非染色部の分光透過率の低下が、比較例2で得られた緑色着色樹脂膜(上記非染色部の上に形成されている)の分光透過率の低下をもたらしていることが明らかにわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、マイクロカラーフィルターの製造過程において生成したレリーフパターンと残膜とを模式的に示す図である。

第2図は、実施例1および比較例1において得られた表面に青色着色樹脂膜が形成された透明ガ

ラス基板の非染色部の分光透過率を示すスペクトルである。

第3図は、実施例2および比較例2において得られた表面に緑色着色樹脂膜領域の分光透過率を示すスペクトルである。

1a, 1b, 1c: レリーフパターン

2a, 2b, 2c: 残膜

A: 実施例1の透明ガラス基板の非染色部の分光透過率を示すスペクトル

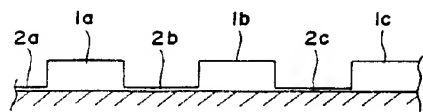
B: 比較例1の透明ガラス基板の非染色部の分光透過率を示すスペクトル

C: 実施例2の緑色着色樹脂膜領域の分光透過率を示すスペクトル

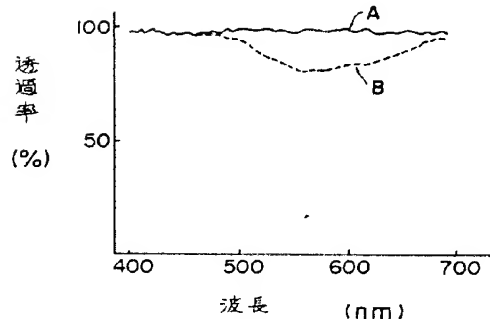
D: 比較例2の緑色着色樹脂膜領域の分光透過率を示すスペクトル

特許出願人 富士写真フィルム株式会社
代理人 弁理士 柳 川 泰 男

第1図



第2図



第3図

